©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über einige Naphtalinderivate, die sich den Chinonen anreihen.

Von **C. Graebe** und **E. Ludwig.**

Aus dem Biamidonaphtol haben Martius und Griess [1]) vor einigen Jahren eine Reihe gefärbter Körper dargestellt und das letzte Glied derselben, welches die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3$ hat, als eine dem Alizarin isomere Verbindung (gemäß der damals für diesen Farbstoff allgemein angenommenen Formel) beschrieben. In einer Abhandlung über das Naphtalin [2]) hat der Eine von uns darauf hingewiesen, daß man diese Säure wahrscheinlich als ein Chinonderivat, wie die Chlornaphtalinsäure [3]) zu betrachten und als Oxynaphtochinon (Naphtalinsäure) $C_{10}H_5(O_2)''OH$ zu bezeichnen habe. Durch unsere Untersuchung wird diese Anschauungsweise unterstützt und gleichzeitig möglich gemacht, für die beiden stickstoffhaltigen Zwischenglieder, welche den Übergang vom Biamidonaphtol zur Naphtalinsäure vermitteln, rationelle Formeln aufzustellen. Wir sind zur Ansicht gelangt, daß diese Verbindungen eine den Chinonen analoge Constitution besitzen, daß in ihnen die Imidogruppe (NH) dieselbe Rolle spielt, wie der Sauerstoff in den letzteren.

Für das erste der genannten Zwischenglieder, welches durch Oxydation des Biamidonaphtols entsteht, haben wir die von Martius und Griess angenommene Formel $C_{10}H_8N_2O$ bestätigt gefunden. Es bildet sich daher aus dem Biamidonaphtol $C_{10}H_{10}N_2O$ durch Verlust zweier Wasserstoffatome; wie weiter unten nachgewiesen wird, regenerirt nascirender Wasserstoff leicht wieder das Biamidonaphtol. Die Verbindung $C_{10}H_8N_2O$ ist gefärbt, während das Biamidonaphtol

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXXIV, 375.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXLIX, 1.

[3]) Wir benützen in unserer Abhandlung die von Strecker herrührende Abkürzung des Namens Chloroxynaphtalinsäure.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ungefärbt ist, eine Analogie zwischen diesen beiden Körpern und zwischen Chinon und Hydrochinon ist mithin nicht zu verkennen und es ist mit der Entstehung und dem Verhalten am besten in Einklang zu bringen, wenn man annimmt, daß bei der Oxydation des Biamidonaphtols jede der beiden Amidogruppen ein Atom Wasserstoff verliert und daß sich die beiden Stickstoffatome dann aneinander lagern, wie dies die Sauerstoffatome beim Übergang des Hydrochinons in Chinon thun.

Folgende Formeln werden diese Auffassung leicht verdeutlichen:

$C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ Hydrochinon

$C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases}>$ Chinon

$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$ Biamidonaphtol

$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}HN\\HN\end{cases}>$ Biimidonaphtol.

Die beiden Imidogruppen verhalten sich daher analog den Sauerstoffatomen des Chinons.

Diese Auffassung entspricht der von Kekulé [1]) ausgesprochenen Ansicht, daß die von Heintzel [2]) aus dem Triamidophenol durch Eisenchlorid erhaltene Verbindung die Formel

$$C_6H_2(OH)(NH_2)\begin{cases}HN\\HN\end{cases}>$$

habe. Kekulé bezeichnet sie als Azotriamidophenol, während Heintzel, der diese Formel adoptirt hat, den Namen Biimidoamidophenol wählt. Die letztere Bezeichnungsweise hat den Vorzug, daß sie jede Verwechslung mit den Diazoverbindungen ausschließt und deutlicher die Formel in Worten wiedergibt, wir haben uns daher ihr angeschlossen.

Das Biimidonaphtol zersetzt sich nach der Beobachtung von Martius und Griess durch Kochen mit Wasser nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_8N_2O + H_2O = C_{10}H_7NO_2 + NH_3.$$

---

[1]) Lehrbuch der organ. Chemie, III. Bd., 66.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie, C, 193.

Der Körper $C_{10}H_7NO_2$ ist indifferent, bildet mit Säuren keine Salze, ist wie das Biimidonaphtol gefärbt und wird durch nascirenden Wasserstoff in eine farblose Base verwandelt, welche die Zusammensetzung eines Bioxyamidonaphtalins ($C_{10}H_9NO_2$) hat. Diesen Thatsachen wird in der einfachsten und ungezwungensten Weise Rechnung getragen, wenn man für obige Verbindung die rationelle Formel

$$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}HN\\O\end{cases}>$$

annimmt. Bezeichnet man die aus einer Imidogruppe und einem Atome Sauerstoff bestehende zweiwerthige Gruppe $\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}>$ als Oximid, so entspricht der rationellen Formel die Benennung Oximidonaphtol.

Die Oximidoverbindungen bilden demnach den Übergang von den Biimidoverbindungen zu den Chinonen.

Aus dem Biimidonaphtol entsteht das Oximidonaphtol durch Austausch einer Imidogruppe gegen ein Atom Sauerstoff.

$$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}HN\\HN\end{cases}> + H_2O = C_{10}H_5(OH)\begin{cases}HN\\O\end{cases}> + NH_3.$$

Durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff geht das Oximidonaphtol in Amidobioxynaphtalin über.

$$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH\\O\end{cases}> + H_2 = C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}.$$

Dieses verliert durch Oxydation sehr leicht die beiden Wasserstoffatome und wird wieder Oximidonaphtol.

Das Oximidonaphtol verwandelt sich schließlich sowohl bei Einwirkung von Säuren, als von Alkalien in die Naphthalinsäure, indem die in demselben noch vorhandene Imidogruppe durch ein Atom Sauerstoff ersetzt wird.

$$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH\\O\end{cases}> + H_2O = C_{10}H_5(OH)\begin{cases}O\\O\end{cases}> + NH_3.$$

Daß die Naphthalinsäure sich ihrer Constitution nach der Chlornaphtalinsäure anschließt, geht schon aus der großen Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften beider Verbindungen hervor.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Durch reducirende Substanzen wird sie in Trioxynaphtalin und beim Erhitzen mit Zinkstaub in Naphtalin verwandelt. Das chemische Verhalten spricht demnach gleichfalls für diese Anschauungsweise und es dürfte wohl keine andere gleich gut mit den Thatsachen zu vereinbaren sein.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Beziehungen der sechs besprochenen Verbindungen zu einander.

$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$	$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}HN\\HN\end{cases}>$
Biamidonaphtol	Biimidonaphtol
$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}$	$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}HN\\O\end{cases}>$
Oxyamidonaphtol	Oximidonaphtol
$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}O\\O\end{cases}>$
Bioxynaphtol, Trioxynaphtalin	Oxynaphtochinon, Naphtalinsäure.

Jede der links geschriebenen Verbindungen verwandelt sich durch Oxydation in die rechts neben ihr stehende und wird aus dieser durch Reduction (Aufnahme von Wasserstoff) wieder regenerirt. Aus dem Biimidonaphtol entstehen das Oximidonaphtol und die Naphtalinsäure durch Substitution von O an Stelle der Gruppe NH.

I. Biamidonaphtol $C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$.

Aus dem Binitronaphtylalkohol haben Martius und Griess durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure eine Verbindung des chlorwasserstoffsauren Biamidonaphtols mit Zinnchlorür erhalten; die freie Base konnten die genannten Chemiker daraus nicht abscheiden, weil sie sich zu leicht oxydirt; auch uns ist deren Darstellung nicht gelungen, eben so wenig ist es uns geglückt, aus der Zinndoppelverbindung das chlorwasserstoffsaure Salz der Base darzustellen. Nach dem Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung bei möglichst abgehaltener Luft schieden sich zwar Krystalle aus, doch ließen sich dieselben wegen ihrer großen Löslichkeit und leichten Zersetzbarkeit nicht entsprechend reinigen. Dagegen haben wir das schwefelsaure Biamidonaphtol in analysirbarem Zustande erhalten.

Chlorwasserstoffsaures Biamidonaphtol-Zinnchlorür $C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2(HCl)_2 + SnCl_2 + 2H_2O$, ist das directe Product der Reduction des Binitronaphtols durch Zinn und Salzsäure. Zur Darstellung desselben verfährt man zweckmäßig folgendermassen: 1 Theil Binitronaphtol, 2 Theile granulirtes Zinn und 7·5 Theile concentrirte Salzsäure werden in einer sehr geräumigen Schale erwärmt, bis eine lebhafte Einwirkung beginnt; man entfernt dann sofort die Flamme, die Masse geräth in heftiges Kochen und nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet. Das Binitronaphtol und das Zinn verschwinden bei Anwendung obiger Verhältnisse fast vollständig; sollte etwas ungelöst geblieben sein, so filtrirt man die heiße Lösung durch Leinwand, Asbest oder Bimstein. Nach dem Erkalten scheidet sich die Zinnverbindung fast immer in warzenförmig gruppirten Nadeln aus, selten erscheinen größere, deutlich ausgebildete Krystalle. Einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser genügt, um sie vollkommen rein zu erhalten. Durch langsames Verdampfen einer wässerigen Lösung erhält man das Salz in schönen, großen, glänzenden Prismen, die schwierig ganz farblos zu erhalten sind, meistens eine gelbliche Färbung besitzen und bei längerem Liegen an der Luft rothbraun werden.

Herrn Dr. P. Groth verdanken wir die krystallographische Bestimmung dieses Salzes: Die Krystalle sind monoklinisch, das Verhältniß der Klino- zur Orthodiagonale zur verticalen Axe ist folgendes:

$$a : b : c = 1{,}1837 : 1 : 1{\cdot}4873$$
$$\beta = 72^\circ\ 33'$$

Die kleinen rectangulären Prismen werden von den Flächen $a = \infty P\infty$ und $b = \infty P\infty$ gebildet, durch $p = \infty P$ abgestumpft und durch die Endflächen $c = oP$ und $r = +P\infty$ begrenzt.

	Berechnet	Beobachtet
$p : p$ an a	83° 4′	83° 12′
$p : a$		*131 12
$a : c$		*107 27
$a : r$	135° 5	135 18
$c : r$		*117 28

Spaltbarkeit nach oP wenig deutlich.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In heißem Wasser ist das chlorwasserstoffsaure Biamidonaphtol-Zinnchlorür sehr leicht, in kaltem Wasser etwas weniger löslich, in concentrirter Chlorwasserstoffsäure ist es fast unlöslich und man kann es daher aus der wässerigen Lösung durch Salzsäure abscheiden, Alkohol löst das Salz leicht auf.

Folgende Analysen haben für das lufttrockene Salz zur Formel:

$$C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2(HCl)_2 + SnCl_2 + 2H_2O$$

geführt. Bei 100° verlieren die Krystalle ihre 2 Moleküle Krystallwasser vollständig.

I. 1·5480 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0·1245 Grm. H_2O.

II. 0·7995 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0·2785 Grm. SnO_2.

III. 0·3255 Grm. der trockenen Substanz gaben 0·4315 Grm. AgCl.

IV. 0·3425 Grm. der trockenen Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0·345 Grm. CO_2 und 0·089 Grm. H_2O.

V. 0·6815 Grm. der trockenen Substanz gaben 37·3 CC. Stickstoff bei 0·7467 Mtr. Druck und 19° C. gemessen.

		Berechnet		Gefunden
C_{10}	=	120	27·52%	27·47
H_{12}	=	12	2·75	2·89
N_2	=	28	6·42	6·18
Cl_4	=	142	32·57	32·78
Sn	=	118	27·07	27·34
O	=	16	3·67	—
		436	100·00	
$2H_2O$		36	7·63	8·04

Martius und Griess haben in ihrer oben angeführten Abhandlung für das Zinndoppelsalz die Formel:

$$C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2HCl + SnCl_2 + 2H_2O$$

angenommen, welche von unserer Formel um 1 Molecul HCl differirt. Diese Verschiedenheit dürfte wohl auf einen Druckfehler zurückzuführen sein, da wir bei der Reduction des Binitronaphtols immer dasselbe Salz erhielten.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Außer der eben beschriebenen Zinnchlorürverbindung des salzsauren Biamidonaphtols, welche auf 1 Molecul des salzsauren Biamidonaphtols 1 Molecul Zinnchlorür enthält, gibt es noch eine zweite, in welcher mit zwei Moleculen salzsauren Biamidonaphtols 1 Molecul Zinnchlorür verbunden ist; diese Verbindung entsteht gewöhnlich, wenn man das chlorwasserstoffsaure Biimidonaphtol mit Zinn und Salzsäure reducirt; die Zusammensetzung dieses Zinnchlorür-Doppelsalzes wird, wie die folgenden Analysen desselben zeigen, ausgedrückt durch die Formel:

$$2[C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2(HCl)_2] + SnCl_2 + 4H_2O.$$

Auch diese Verbindung verliert bei 100° vollständig ihr Krystallwasser.

I. 0·754 Grm. der lufttrockenen Verbindung verloren bei 100° C. 0·0775 Grm. H_2O.

II. 0·302 Grm. der trockenen Substanz gaben 0·3785 Grm. AgCl und 0·0025 Grm. Ag.

III. 0·470 Grm. der trockenen Substanz gaben 0·104 Grm. SnO_2

		Berechnet		Gefunden
C_{20}	=	240	35·14	—
H_{24}	=	24	3·51	—
N_4	=	56	8·20	—
Cl_6	=	213	31·18	31·26
Sn	=	118	17·28	17·40
O_2	=	32	4·69	—
		683	100·00	
$4H_2O$	=	72	9·53	10·3

Eine Lösung dieses Salzes mit Zinnchlorür im Überschusse versetzt, gibt beim Verdampfen Krystalle von derselben Zusammensetzung, $C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2(HCl)_2 + SnCl_2 + 2H_2O$, wie die aus dem Binitronaphtol entstehenden.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf ein Zinndoppelsalz, welches aus dem zinnärmeren durch Zusatz von Zinnchlorür erhalten wurde.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

I. 0·3685 Grm. der trockenen Substanz gaben 0·4805 Grm. AgCl.

II. 0·304 Grm. der trockenen Substanz gaben 0·105 Grm. SnO_2.

		Berechnet		Gefunden
C_{10}	=	120	27·52	—
H_{12}	=	12	2·75	—
N_2	=	28	6·42	—
Cl_4	=	142	32·57	32·24
Sn	=	118	27·07	27·17
O	=	16	3·67	—
		436	100·00	

Fällt man aus der Lösung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff das Zinn, so resultirt eine Flüssigkeit, die so lange farblos bleibt, als Schwefelwasserstoff in derselben zugegen ist, die aber beim Stehen an der Luft roth wird und bei genügendem Luftzutritte allmälig Krystalle von salzsaurem Biimidonaphtol absetzt.

Schwefelsaures Biamidonaphtol $C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2SO_4H_2 + 2H_2O$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird aus einer concentrirten Lösung des salzsauren Biamidonaphtol-Zinnchlorür's das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat mit einem großen Überschusse von concentrirter Schwefelsäure versetzt; beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich farblose, glasglänzende Nadeln aus, die mit kaltem Wasser zu waschen und bei Abschluß der Luft zu trocknen sind. Es ist fast unmöglich, diese Krystallnadeln ganz farblos zu erhalten, denn, so lange sie noch feucht sind, oxydiren sie sich bei dem geringsten Luftzutritte und nehmen dann eine rothe Farbe an. In heißem Wasser ist die Verbindung sehr leicht, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich, Alkohol löst sie in großer Menge; die Lösungen färben sich an der Luft rasch intensiv roth.

Durch Eisenchlorid werden die Lösungen des schwefelsauren Biamidonaphtols momentan tief roth gefärbt, indem die entsprechende Biimidonaphtol-Verbindung entsteht.

Bei 100° C. verliert das schwefelsaure Biamidonaphtol sein Krystallwasser.

I. 0·544 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0·0655 Grm. H_2O.

II. 0·4755 Grm. des trockenen Salzes gaben 0·415 Grm. $BaSO_4$.

III. 0·2152 Grm. des trockenen Salzes gaben 0·187 Grm. $BaSO_4$.

IV. 0·2449 Grm. des wasserfreien Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0·4011 Grm. CO_2 und 0·1007 Grm. H_2O.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10}	= 120	44·12%	—	—	—	44·67
H_{12}	= 12	4·41	—	—	—	4·57
N_2	= 28	10·29	—	—	—	—
S	= 32	11·77	—	11·98	11·94	—
O_5	= 80	29·41	—	—	—	—
	272	100·00				
$2H_2O$	= 36	11·7	12·04	—	—	—

II. Biimidonaphtol $C_{10}H_5(OH)\begin{cases}HN\\HN\end{cases}>$.

Martius und Griess erhielten diese Verbindung, indem sie aus einer wässerigen Lösung des salzsauren Biamidonaphtol-Zinnchlorürs mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausfällten, und das Filtrat vom Schwefelzinn mit Kalilauge übersättigten; bei ungehindertem Luftzutritte schied sich das Biimidonaphtol nach und nach aus. Zweckmäßiger stellt man aber zuerst das salzsaure Biimidonaphtol nach der unten beschriebenen Methode dar und scheidet aus der wässerigen Lösung desselben mit Ammoniak die freie Base ab. Man erhält diese als gelben Niederschlag, der aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht; war die Flüssigkeit stark ammoniakalisch, so löst sie etwas vom Biimidonaphtol auf und dieses scheidet sich dann nach längerer Zeit in Form deutlicher, meist büschelförmig gruppirter Nadeln aus.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sie löst sich dagegen leicht und in erheblicher Menge in Alkohol auf, beim langsamen Verdampfen einer alkoholischen Lösung über Schwefelsäure erhält man kleine, aber deutlich ausgebildete Krystalle.

Beim Erwärmen mit Alkohol oder Wasser erleidet das Biimidonaphtol die merkwürdige, schon oben angeführte Verwandlung in

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Oximidonaphtol, indem eine Imidogruppe als Ammoniak austritt und durch ein Atom Sauerstoff ersetzt wird.

0·1950 Grm. der trockenen Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4966 Grm. CO_2 und 0·0829 Grm. H_2O.

		Berechnet		Gefunden
C_{10}	=	120	69·76	69·43
H_8	=	8	4·65	4·71
N_2	=	28	16·28	—
O	=	16	9·31	—
		172	100·00	

Mit Säuren bildet das Biimidonaphtol wohl charakterisirte Verbindungen und zeigt in dieser Beziehung ein sehr bemerkenswerthes Verhalten, während es sich mit einem Molecul Salzsäure vereinigt und somit dieser gegenüber die Rolle einer einsäurigen Base spielt, ist es anderseits im Stande, ein Molecul Schwefelsäure zu sättigen.

Die wässerigen Lösungen der Alkalien wirken in der Kochhitze verändernd auf das Biimidonaphtol ein, es bildet sich, indem die beiden Imidogruppen als Ammoniak austreten, sofort Naphtalinsäure, ohne daß das Oximidonaphtol als Zwischenproduct entsteht. Derselbe Proceß geht vor sich, wenn man das Biimidonaphtol mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 120° erhitzt.

$$C_{10}H_5(OH)\begin{Bmatrix}HN\\HN\end{Bmatrix} + 2H_2O = C_{10}H_5(OH)\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix} + 2NH_3.$$

Salzsaures Biimidonaphtol $C_{10}H_5(OH)\begin{Bmatrix}HN\\HN\end{Bmatrix}$, HCl.

Diese Verbindung, welche man am besten zum Ausgangspunkte für die übrigen Biimido-Verbindungen wählt, entsteht, wie schon früher erwähnt wurde, wenn eine Lösung des salzsauren Biamidonaphtols längere Zeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, vollständiger und schneller aber wird die Oxydation durch Eisenchlorid bewirkt.

Nachdem, wie oben beschrieben, das Binitronaphtol durch Zinn und Salzsäure reducirt ist, verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser und legt in dieselbe eine entsprechende Menge von Zinkblechstreifen;

diese bedecken sich sofort mit kleinen Kryställchen von metallischem Zinn und nach kurzer Zeit ist alles Zinn aus der Lösung abgeschieden.

Dieser Weg, das Zinn zu entfernen, hat vor dem Ausfällen mit Schwefelwasserstoff große Vorzüge, man kommt erstens viel schneller zum Ziele, kann direct mit der sauren Flüssigkeit arbeiten, vermeidet dadurch, daß das beim Auskrystallisiren der Zinnverbindung in der Mutterlauge gelöst bleibende verloren geht und gewinnt endlich das Zinn als Metall wieder.

Die von dem ausgeschiedenen Zinn getrennte Flüssigkeit enthält salzsaures Biamidonaphtol und Zinkchlorid, welches letztere für den weiteren Proceß der Oxydation ganz und gar indifferent ist, während bei Gegenwart von Zinnchlorür große Mengen des Oxydationsmittels nöthig sind und die Umwandlung immer schlecht gelingt. Zu der Flüssigkeit setzt man eine concentrirte Lösung von Eisenchlorid, wodurch sie sofort intensiv roth gefärbt wird und glänzende, rothe Kryställchen abscheidet; man setzt so lange Eisenchlorid zu, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt, läßt diesen durch einige Stunden absetzen, sammelt ihn auf einem Filter und wäscht mit verdünnter Salzsäure aus, da das Salz in dieser wenig löslich ist. Einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser genügt, um das salzsaure Biimidonaphtol vollkommen rein zu erhalten. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

I. 0·249 Grm. der trockenen Substanz gaben 0·174 Grm. AgCl.

II. 0·4086 Grm. der trockenen Substanz gaben 48·9 CC. Stickstoff bei 21° C. und 0·7641 Mtr. Druck feucht gemessen.

III. 0·2985 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0·6265 Grm. CO_2 und 0·120 Grm. H_2O.

		Berechnet		Gefunden
C_{10}	=	120	57·55%	57·25
H_9	=	9	4·32	4·46
N_2	=	28	13·43	13·69
O	=	16	7·67	—
Cl	=	35·5	17·03	17·26
		208·5	100·00	

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das salzsaure Biimidonaphtol ist im Wasser und Alkohol, besonders beim Erwärmen leicht löslich, in starker Salzsäure fast unlöslich, beim langsamen Verdunsten wässeriger Lösungen wird es in großen Säulen und Tafeln erhalten, die im durchfallenden Lichte dunkelroth, im auffallenden Lichte prachtvoll grün metallisch glänzend erscheinen; das Pulver der Krystalle hat eine dunkelrothe Farbe.

Herrn Dr. P. Groth verdanken wir folgende Mittheilungen über die an den Krystallen vorgenommenen Bestimmungen:

Die Krystalle des salzsauren Biimidonaphtols sind monoklinisch, Axenverhältniß (Klinodiagonale: Orthodiagonale: Vertic.)

$$a : b : c = 2{\cdot}9670 : 1 : 2{\cdot}3956$$
$$\beta = 74^\circ\ 28'$$

Combinationen von $a = \infty P\infty$, $p = \infty P$, $c = oP$, $r' = +P\infty$, $r = -P\infty$, entweder dick tafelförmig nach a und ringsum ausgebildet, oder dünne Tafeln nach derselben Fläche und nach der Orthodiagonale verlängert. Die letzteren Krystalle lassen sich ziemlich genau messen und ergaben:

	Berechnet	Beobachtet	
$p : p$ an a =	38° 34′	38° 31′	
„ c =	141 26	141 29	
$p : a$		*109 17	
$a : c$		*105 32	
$r' : a$		119 15	
$r : a$	138° 8′	138 30	ungef.

Spaltbar nach a deutlich.

Mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid gibt das salzsaure Biimidonaphtol prachtvolle Doppelsalze, die im Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

Chlorwasserstoffsaures Biimidonaphtol-Platinchlorid $2[C_{10}H_5(OH)(NH)_2HCl] + PtCl_4$. Eine wässerige Lösung des salzsauren Biimidonaphtols scheidet auf Zusatz von Platinchlorid einen sehr voluminösen, hellrothen Niederschlag aus, der unter dem Mikroskope betrachtet, aus feinen Nadeln besteht; werden die beiden Lösungen verdünnt angewendet und zuvor auf etwa 40° C.

erwärmt, so erhält man beim Zusammengießen derselben eine klare Flüssigkeit, aus der sich erst beim Erkalten allmälig die Doppelverbindung in langen, biegsamen Nadeln ausscheidet, welche eine prachtvoll rothe Farbe und Seidenglanz besitzen; in kaltem Wasser und Alkohol ist die Verbindung schwer löslich, beim Kochen der Lösungen tritt rasch Zersetzung ein.

I. 0·7933 Grm. der trockenen Verbindung hinterließen beim Glühen 0·2053 Grm. Platin.

II. 0·2214 Grm. der trockenen Verbindung gaben 0·0575 Grm. Platin.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{20}	= 240	31·73	—	—
H_{18}	= 18	2·38	—	—
N_4	= 56	7·40	—	—
O_2	= 32	4·23	—	—
Cl_6	= 213	28·16	—	—
Pt	= 197·4	26·10	25·88	25·97
	756·4			

Schwefelsaures Biimidonaphtol $C_{10}H_5(OH)\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}>$, SO_4H_2. Durch Auflösen des Biimidonaphtols in verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen der Lösung im Vacuum läßt sich diese Verbindung darstellen; einfacher erhält man sie aus dem salzsauren Biimidonaphtol, indem man eine alkoholische Lösung desselben mit concentrirter Schwefelsäure versetzt; durch Zufügen von Äther wird das schwefelsaure Biimidonaphtol in rothen metallisch glänzenden Prismen abgeschieden, welche im Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind.

I. 0·2559 Grm. der trockenen Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0·4167 Grm. CO_2 und 0·089 Grm. H_2O.

II. 0·4598 Grm. der trockenen Substanz gaben 0·409 Grm. $BaSO_4$.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

		Berechnet		Gefunden
C_{10}	=	120	44·44	44·39
H_{10}	=	10	3·70	3·81
N_2	=	28	10·37	—
O_5	=	80	29·64	—
S	=	32	11·85	12·2
		270	100·00	

Reduction des Biimidonaphtols. Das Biimidonaphtol läßt sich durch Reductionsmittel sehr leicht in das Biamidonaphtol verwandeln, die beiden Imidogruppen des ersteren nehmen je ein Atom Wasserstoff auf, verwandeln sich in Amidogruppen, wodurch die Bindung der Stickstoffatome untereinander aufgehoben wird.

$$C_{10}H_5(OH)\begin{Bmatrix}HN\\HN\end{Bmatrix} + H_2 = C_{10}H_5(OH)\begin{Bmatrix}NH_2\\NH_2\end{Bmatrix}.$$

Diese Reduction wird bewirkt durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Natriumamalgam, Zinnchlorür, Eisen und Essigsäure, Zink und Schwefelsäure, Zinn und Salzsäure u. s. w. Wenn man eine wässerige Lösung des chlorwasserstoffsauren Biimidonaphtols mit Salzsäure versetzt, granulirtes Zinn einträgt und unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen läßt, so wird die ursprünglich rothe Flüssigkeit endlich vollständig entfärbt und beim Eindampfen erhält man die Zinnchlorürverbindung des chlorwasserstoffsauren Biamidonaphtols, und zwar in diesem Falle gewöhnlich das Salz von der Zusammensetzung $2[C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2, 2HCl] + SnCl_2 + 4H_2O$, welches, wie schon früher erwähnt wurde, durch Zusatz von Zinnchlorür in das von der Formel $C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2, 2HCl + SnCl_2 + 2H_2O$ übergeht; diese letztere Verbindung, aus dem Biimidonaphtol dargestellt, ist identisch mit der aus dem Binitronaphtol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltenen.

Eine Lösung des schwefelsauren Biimidonaphtols wird durch Schwefelwasserstoff entfärbt und hinterläßt beim Eindampfen im Vacuum die farblosen Krystalle des schwefelsauren Biamidonaphtols.

III. Oximidonaphtol $C_{10}H_5(OH)\begin{Bmatrix}HN\\O\end{Bmatrix}$.

Es wurde schon angeführt, daß diese Verbindung durch Kochen des Biimidonaphtols mit Wasser oder Akohol entsteht, man

stellt sie daher am einfachsten so dar, daß man eine Lösung von salzsaurem Biimidonaphtol mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt und kocht; der Überschuß des Ammoniaks entweicht und man hat freies Biimidonaphtol und Salmiak, welcher letztere der Umwandlung nicht hinderlich ist. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, als noch Ammoniak (welches sich bei der Reaction bildet), auftritt.

Hat man mit concentrirten Lösungen gearbeitet, so scheidet sich schon während des Kochens der größte Theil des gebildeten Oximidonaphtols aus, das in Lösung bleibende krystallisirt beim Erkalten heraus; durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser erhält man die Verbindung leicht rein, dazu ist aber wegen ihrer geringen Löslichkeit sehr viel Wasser nöthig.

Das Oximidonaphtol wird so in gelblich rothen Nadeln erhalten, in kaltem Wasser ist es fast unlöslich, kochendes Wasser löst nur geringe Mengen davon, welche beim Erkalten herauskrystallisiren, in Alkohol ist es leicht, in Äther gar nicht löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt ein Theil unzersetzt und bildet beim Erkalten ziegelrothe Nadeln, der bei weitem größere Theil aber verkohlt.

I. 0·2452 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0·6216 Grm. CO_2 und 0·0957 Grm. H_2O.

II. 0·3879 Grm. der trockenen Substanz gaben 29·4 CC. Stickstoff bei 20° C. und 0·7607 Mtr. Druck feucht gemessen.

		Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{10}	=	120	69·36	69·13	—
H_7	=	7	4·05	4·32	—
N	=	14	8·09	—	8·68
O_2	=	32	18·50	—	—
		173	100·00		

Kochende Salzsäure verwandeln das Oximidonaphtol, wie Martius und Griess fanden, in Naphtalinsäure. Dieselbe Umwandlung bewirkte concentrirte Schwefelsäure schon in der Kälte; sie löst das Oximidonaphtol zu einer gelbrothen Flüssigkeit auf, aus welcher durch Zusatz von Wasser ein gelber Niederschlag von Naphtalinsäure gefällt wird. Concentrirte Kali- und Natronlauge

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

lösen das Oximidonaphtol schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, Salzsäure fällt aus der Lösung die unveränderte Verbindung; beim Kochen der alkalischen Lösung entweicht Ammoniak und es bildet sich naphtalinsaures Kalium oder Natrium.

Durch die Wirkung reducirender Substanzen entsteht Bioxyamidonaphtalin, welches weiter unten beschrieben wird. Erhitzt man Oximidonaphtol mit einem Überschuß von Zinkstaub in einer Verbrennungsröhre, so erhält man reichliche Mengen von Naphtalin, außerdem treten nur geringe Quantitäten von Ammoniak auf; der größte Theil des Stickstoffs muß daher unverbunden entweichen.

$$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}HN\\O\end{cases} > + H + 2Zn = C_{10}H_8 + N + 2ZnO.$$

IV. Amidooxynaphtol $C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}$.

Oximidonaphtol wird durch Zink, Zinn oder Natriumamalgam in saurer Lösung leicht zu einem farblosen Salze reducirt, auch Jodwasserstoffsäure bringt dieselbe Veränderung hervor. Die entstehende Verbindung ist wegen ihrer großen Löslichkeit und leichten Oxydirbarkeit sehr schwierig rein zu erhalten; am besten kommt man noch zum Ziele, wenn man die Reduction mit Zinn und Salzsäure ausführt.

Übergießt man Oximidonaphtol mit Salzsäure und fügt granulirtes Zinn hinzu, so löst sich dasselbe beim Erwärmen auf, aus der filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Tafeln und Blättchen ab; diese repräsentiren eine Mischung zweier Salze, von denen das eine zinnfrei ist und den größeren Theil ausmacht, während die geringere Menge eine Zinnverbindung ist.

Nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig Wasser und Auswaschen mit concentrirter Salzsäure gelingt es, die zinnfreie Verbindung von der zinnhaltigen zu trennen. Ein Zinndoppelsalz, wie bei dem Biamidonaphtol bildet sich hier jedenfalls nur schwer, denn wenn man selbst einen großen Überschuß von Zinnchlorür zusetzt und zur Krystallisation bringt, so ist der Zinngehalt der erhaltenen Krystalle ein sehr geringer. Es konnte daher nur die zinnfreie Verbindung untersucht werden; nach wiederholtem Umkrystallisiren und Waschen mit Salzsäure wurden Krystalle erhalten, welche

keine Reaction auf Zinn mehr zeigten und bei der Analyse Zahlen gaben, die mit der Formel des salzsauren Bioxyamidonaphtalins gut stimmen.

I. 0·2566 Grm. gaben 0·5304 Grm. CO_2 und 0·1194 Grm. H_2O.
II. 0·2026 Grm. gaben 0·1350 Grm. AgCl.

		Berechnet		Gefunden
C_{10}	=	120	56·74	56·38
H_{10}	=	10	4·73	5·13
N	=	14	6·62	—
Cl	=	35·5	16·78	16·4
O_2	=	32	15·13	—
		211·5	100·00	

Das salzsaure Bioxyamidonapthalin setzt sich aus der stark sauren, Zinnchlorür enthaltenden Lösung in gut ausgebildeten Tafeln ab, aus reinem Wasser ist es wegen der großen Löslichkeit schwer krystallisirt zu erhalten, im feuchten Zustande oder in Lösung wird es durch die Luft sehr leicht schwarz, indem sich wahrscheinlich eine dem grünen Hydrochinon entsprechende Verbindung bildet. Versetzt man die wässerige Lösung mit Ammoniak, so scheidet sich bei Luftabschluß nichts aus, sobald man aber den Luftzutritt gestattet, bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sofort Oximidonaphtol.

V. Oxynaphtochinon (Naphtalinsäure) $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$

Nach Martius und Griess entsteht dieser Körper durch Kochen des Oximidonaphtols mit Salzsäure; auch durch Auflösen des Oximidonaphtols in erwärmter, concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser läßt er sich sehr leicht darstellen. Man kann indessen bei der Bereitung der Naphtalinsäure als Ausgangspunkt das salzsaure Biimidonaphtol wählen, dasselbe zerlegt sich nämlich, wenn es mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure eine Stunde lang im zugeschmolzenen Rohre auf 120° C. erhitzt wird, in Naphtalinsäure und Ammoniak:

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}\right> + 2H_2O = C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right> + 2NH_3.$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zum Behufe der Reindarstellung wird die so erhaltene Naphtalinsäure durch Kochen mit im Wasser aufgeschlämmtem kohlensauren Baryt in naphtalinsauren Baryt verwandelt und dieser mit Salzsäure zerlegt; war die Lösung des naphtalinsauren Baryts heiß und sehr verdünnt, so scheidet sich die Naphtalinsäure in gelben Nadeln ab, aus concentrirten kalten Lösungen erhält man sie in Form eines lichtgelben amorphen Niederschlages, welcher, wenn er trocken geworden, beim Reiben sehr stark elektrisch wird.

Die Naphtalinsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem Wasser etwas leichter löslich, Alkohol und Äther lösen sie mit Leichtigkeit. Mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden, sowie mit einigen schweren Metallen bildet sie im Wasser lösliche, rothgefärbte Salze; sie verhält sich als ziemlich starke Säure und treibt aus den kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus. Wenn man die Naphtalinsäure vorsichtig erhitzt, so sublimirt ein Theil derselben in röthlich gelben, dem sublimirten Alizarin ähnlichen Nadeln.

0·2228 Grm. der trockenen Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5626 Grm. CO_2 und 0·074 Grm. H_2O.

		Berechnet		Gefunden
C_{10}	=	120	68·96	68·85
H_6	=	6	3·45	3·68
O_3	=	48	27·59	—
		174	100·00	

Durch reducirende Mittel geht das Oxynaphtochinon in das Bioxynaphtol (Trioxynaphtalin) über, diese Umwandlung wird am besten durch Zinn und Salzsäure oder durch Natriumamalgam in saurer Flüssigkeit bewirkt.

$$C_{10}H_5(OH)\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix} + H_2 = C_{10}H_5(OH)\begin{Bmatrix}OH\\OH\end{Bmatrix}.$$

Beim Behandeln mit Zinkstaub geht die Naphtalinsäure in Naphtalin über:

$$C_{10}H_5(OH)\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix} + H_2 + 3Zn = C_{10}H_8 + 3ZnO.$$

Die Reaction wurde so ausgeführt, daß man die Naphtalinsäure mit einem großen Überschusse von Zinkstaub mischte, die Mischung in eine Verbrennungsröhre einfüllte, noch eine ziemlich lange Schichte Zinkstaub vorlegte und den vorderen, leeren Theil der Röhre innen sorgfältig reinigte; beim allmähligen Erhitzen der Röhre setzten sich nach und nach farblose Blättchen ab, die alle Eigenschaften (Schmelzpunkt = 79° C.) des reinen Naphtalins hatten.

Naphtalinsaure Salze. Die Salze der Naphtalinsäure mit den Alkalien sind im Wasser leicht löslich und besitzen eine blutrothe Farbe.

Naphtalinsaures Ammoniak. Man erhält es beim Verdampfen einer Lösung von Naphtalinsäure in Ammoniak, welche eine blutrothe Farbe besitzt, über Schwefelsäure als rothe aus Nadeln bestehende Krystallmasse. In der nicht zu verdünnten Lösung dieses Salzes entsteht durch salpetersaures Silber eine rothe Fällung, die sich wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser und sehr leicht in Ammoniak löst. Durch Eisenchlorid entsteht eine rothbraune, durch essigsaures Blei eine braune, durch schwefelsaures Kupfer eine bräunlich-rothe, durch Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxydul orangefarbene Fällung; die beiden letzteren sind in kochendem Wasser löslich und scheiden sich beim Erkalten als feine, seidenglänzende Nadeln von rother Farbe aus. Chlorbaryum bringt nur in concentrirter Lösung des naphtalinsauren Ammoniaks einen rothen Niederschlag hervor, der sich leicht in heißem Wasser löst und beim Erkalten auskrystallisirt.

Naphtalinsaures Silber $C_{10}H_5(O_2)OAg$. Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber erhalten, scheidet sich beim Umkrystallisiren aus einer heiß gesättigten wässerigen Lösung in zinnoberrothen Nadeln aus.

0·3002 Grm. gaben beim Glühen 0·1156 Grm. metall. Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	38·4%	38·5

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

VI. Trioxynaphtalin (Bioxynaphtol) $C_{10}H_5(OH)\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$.

Die Naphtalinsäure wird, wie bereits hervorgehoben wurde, mit Leichtigkeit reducirt und in Bioxynaphtol (Trioxynaphtalin) verwandelt; die Reaction gelingt am besten, wenn man die aus dem naphtalinsauren Baryt durch Salzsäure gefällte Naphtalinsäure nach dem Auswaschen mit Wasser in verdünnter Salzsäure vertheilt und granulirtes Zinn nebst einem Tropfen Platinchloridlösung hinzufügt; nach ¼ Stunde, während welcher Zeit man öfters umschüttelt, ist ein Theil des Zinn's und alle Naphtalinsäure zu einer klaren Flüssigkeit gelöst. Um die neu entstandene Verbindung zu isoliren, scheidet man das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus, verdrängt den Überschuß des Schwefelwasserstoffes mit Kohlensäure oder Wasserstoffgas, filtrirt bei möglichst abgehaltener Luft vom Schwefelzinn ab und schüttelt das farblose Filtrat mit Äther; die ätherische Lösung hinterläßt beim Abdampfen im Kohlensäurestrome eine aus gelben Nadeln bestehende Krystallmasse, welche in Wasser schwerer, als in Alkohol und Äther sich auflöst; die Lösungen sind anfangs farblos, werden aber an der Luft leicht gelb bis braungelb.

0·2092 Grm. der trockenen Substanz gaben bei der Verbrennung 0·518 Grm. CO_2 und 0·085 Grm. H_2O.

		Berechnet		Gefunden
C_{10}	=	120	67·61	67·55
H_8	=	8	4·54	4·49
O_3	=	48	27·85	—
		176	100·00	

Das Trioxynaphtalin ist außerordentlich leicht oxydirbar und wirkt demnach als stark reducirender Körper, salpetersaures Silber, Quecksilberchlorid, alkalische Kupferlösung werden, besonders wenn die Flüssigkeit alkalisch gemacht wird, sofort reducirt, in den beiden ersten Fällen wird das entsprechende Metall, im letzten Falle Kupferoxydul abgeschieden.

Löst man Trioxynaphtalin in Kali- oder Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit an der Luft zusehends roth und beim Verdampfen bleibt naphtalinsaures Kalium oder Natrium zurück.

In einer Absorptionsröhre wurde eine gemessene Menge Sauerstoff nebst etwas Trioxynaphtalin über Quecksilber abgesperrt und hierauf Kalilauge vorsichtig eingespritzt; nach kurzer Zeit war der Sauerstoff verschwunden und die wässerige Flüssigkeit hatte eine blutrothe Färbung angenommen.

Diese Reductionsfähigkeit des Trioxynaphtalins läßt eine gewisse Ähnlichkeit mit der Pyrogallussäure nicht verkennen und man könnte demnach das erstere als Pyrogallussäure des Naphtalins betrachten.